

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-255830
(43)Date of publication of application : 16.10.1990

(51)Int.Cl. C08G 61/08

(21)Application number : 01-078639 (71)Applicant : TEIJIN LTD
(22)Date of filing : 31.03.1989 (72)Inventor : HARA SHIGEYOSHI
ENDO ZENICHIRO

(30)Priority
Priority number : 63307718 Priority date : 07.12.1988 Priority country : JP

(54) SHAPE MEMORY CROSSLINKED POLYMER MOLDING AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a crosslinked polymer molding having good shape memory properties by mixing a cycloolefin solution containing a catalyst component of a specified metathesis polymerization catalyst system with a cycloolefin solution containing an activator component for the catalyst system and simultaneously performing the polymerization and the molding.

CONSTITUTION: A shape memory crosslinked polymer molding is produced by a process comprising mixing a metathesis-polymerizable cycloolefin solution containing a catalyst component of a metathesis polymerization catalyst system with a metathesis-polymerizable cycloolefin solution containing an activator component for the catalyst system, and simultaneously performing the polymerization and the molding, wherein the olefin is one mainly consisting of a norbornene (A) and/or a cycloolefin compound (B) having two strained cycloolefin groups having metathesis polymerizability as high as that of the norbornene, the compositional ratio of component A to component B is such that 95-25mol% component A is present per 5-75mol% component B. This molding has good shape memory properties and the temperature at which it can recover its original can be controlled by controlling the comonomer ratio.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平8-32766 ✓

(24) (44)公告日 平成8年(1996)3月29日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/08	N L G			
B 2 9 C 45/00		8823-4F		

請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平1-78639	(71)出願人	999999999 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22)出願日	平成1年(1989)3月31日	(72)発明者	原 重義 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式 会社生産技術研究所内
(65)公開番号	特開平2-255830	(72)発明者	遠藤 善一郎 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式 会社生産技術研究所内
(43)公開日	平成2年(1990)10月16日	(74)代理人	弁理士 前田 純博
(31)優先権主張番号	特願昭63-307718		
(32)優先日	昭63(1988)12月7日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		
		審査官	佐藤 邦彦
		(56)参考文献	特開 平2-225518(J P, A)

(54)【発明の名称】 形状記憶性架橋重合体成型物及びその製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】主として、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン及び5-エチルノルボルネンのうちの少なくとも1種よりなるノルボルネン類(I)及びノルボルネンと同程度のメタセシス重合性を有する有歪環状オレフィン基を2個有する環状オレフィン化合物(II)をメタセシス重合触媒系の存在下、重合せしめて得られる架橋重合体成型物において、該重合体中の該ノルボルネン類

(I)から誘導されたくりかえし単位とノルボルネンと同程度のメタセシス重合性を有する有歪環状オレフィンを2個有する環状オレフィン化合物(II)から誘導されたくりかえし単位との組成比が、該ノルボルネン類

(I)から誘導されたくりかえし単位95~25モル%、ノルボルネンと同程度のメタセシス重合性を有する有歪環状オレフィン基を2個有する環状オレフィン化合物(I

2

I)から誘導されたくりかえし単位5~75モル%より実質的になる形状記憶性架橋重合体成型物。

【請求項2】メタセシス重合触媒系の触媒成分を含有するメタセシス重合性環状オレフィン液(液A)とメタセシス重合触媒系の活性化剤成分を含有するメタセシス重合性環状オレフィン液(液B)とを混合し、重合と同時に成型をおこなう架橋重合体成型物の製造方法において、該メタセシス重合性環状オレフィンが主として、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン及び5-エチルノルボルネンの少なくとも1種よりなるノルボルネン類

(I)及び/又は、ノルボルネンと同程度のメタセシス重合性を有する有歪環状オレフィン基を2個有する環状オレフィン化合物(II)よりなり、かつ混合後の該ノルボルネン類(I)とノルボルネンと同程度のメタセシス重合性を有する有歪環状オレフィン基を2個有する環状

3

オレフィン化合物 (II) との組成比が該ノルボルネン類 (I) 95~25モル%、ノルボルネンと同程度のメタセシス重合性を有する有歪環状オレフィン基を2個有する環状オレフィン化合物 (II) 5~75モル%となる割合で混合することを特徴とする形状記憶性架橋重合体成型物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

a. 産業上の利用分野

本発明は、新規な形状記憶性樹脂及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくはメタセシス重合を利用する事により容易に架橋性の形状記憶性樹脂成型物を重合と成型を同時に行って得るものである。

b. 従来技術

近年、ガラス転移点以上の温度でももとの形態を変形せしめそれをガラス転移点以下に冷却して変形を固定しておき、それを必要に応じてガラス転移点以上に加熱せしめて、ももとの形状に復せしめうる機能を繰返し有する樹脂が形状記憶樹脂として近年、注目されている。かかる形状記憶樹脂は各種の構造のものが提案されているが、就中、ノルボルネンのメタセシス重合による高重合度のポリ (ノルボルネン) がその嚆矢としてよく知られている。当該樹脂は優れた形状記憶性を有しているが形状記憶が発現する温度が35℃付近と実用面から低過ぎ、かつ非常に分子量のたかいものを使用しなくてはならないために成型が非常に難しいことが知られていた。

そこで、本発明者はポリ (ノルボルネン) のその特徴を利用しつつ上記の欠点を克服した形状記憶樹脂を得べく検討を進めたものである。

c. 発明の構成

高分子量のポリ (ノルボルネン) が必要なのはその長い分子鎖のからみ合いの部分が実質的に架橋点に近い働きをするため、それによって形状記憶性が発現すると説明されている。そうであれば、ポリ (ノルボルネン) 構造に対し、その可撓性を損じない形で架橋を導入してやれば、それによって形状記憶性が発現し、かつその架橋構造によってはその形状記憶性の発現温度を上昇せしめうるのではないかと考えたものである。しかしながら、一方一般に、架橋ポリマーは架橋構造の形成後はその自由な成型は不可能となる。また、ガラス転移点以上における変形においても、非常に限られたものになる可能性があり、上記の如き仮説が正しいとしても、実用性に優れたかかる架橋重合体を得ることは非常に困難なことが予想された。

それに対し、本発明者はノルボルネンに近いメタセシス重合性を有する有歪環状オレフィン基を2個有する環状オレフィンとのメタセシス重合による共重合によって架橋を導入すること、それもメタセシス重合触媒が一般に触媒成分と活性化剤成分との二成分に分かれていることを利用して、各二成分の各々をメタセシス重合性モノ

4

マーとからなる二種類の液を調製しておき、これを混合の後、重合が実質的に起る以前に鋳型内に流し込むことによって容易に架橋重合体成型物を得る方法が提案されているが (例えば、特開昭58-129013号公報参照)、この方法を適用することに想到したものである。

かかる方法によって重合体成型物を得ると、ノルボルネン (それも詳細な検討によって、無置換のノルボルネンのみでなく、5位にメチル基或いはエチル基の置換基のある5-メチルノルボルネン及び5-エチルノルボルネンを含めて) とかかる架橋をもたらし共重合用環状オレフィンとの特定の割合の場合に良好な形状記憶性を有する架橋重合体成型物が得られ、かつ共重合割合を調節することによって、形状記憶発現の温度が調節出来ることを見出し得たものである。

即ち、本発明は以下の発明を包含する。

(1) 主として、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン及び5-エチルノルボルネンのうちの少なくとも1種よりなるノルボルネン類 (I) 及びノルボルネンと同程度のメタセシス重合性を有する有歪環状オレフィン基を2個有する環状オレフィン化合物 (II) をメタセシス重合触媒系の存在下、重合せしめて得られる架橋重合体成型物において、該重合体中の該ノルボルネン類 (I) から誘導されたくりかえし単位とノルボルネンと同程度のメタセシス重合性を有する有歪環状オレフィンを2個有する環状オレフィン化合物 (II) から誘導されたくりかえし単位との組成比が、該ノルボルネン類 (I) から誘導されたくりかえし単位95~25モル%、ノルボルネンと同程度のメタセシス重合性を有する有歪環状オレフィン基を2個有する環状オレフィン化合物 (II) から誘導されたくりかえし単位5~75モル%より実質的になる形状記憶性架橋重合体成型物。

(2) メタセシス重合触媒系の触媒成分を含有するメタセシス重合性環状オレフィン液 (液A) とメタセシス重合触媒系の活性化剤成分を含有するメタセシス重合性環状オレフィン液 (液B) とを混合し、重合と同時に成型をおこなう架橋重合体成型物の製造方法において、該メタセシス重合性環状オレフィンが主として、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン及び5-エチルノルボルネンのうちの少なくとも1種よりなるノルボルネン類 (I) 及び/又はノルボルネンと同程度のメタセシス重合性を有する有歪環状オレフィン基を2個有する環状オレフィン化合物 (II) よりなり、かつ混合後の該ノルボルネン (I) とノルボルネンと同程度のメタセシス重合性を有する有歪環状オレフィン基を2個有する環状オレフィン化合物 (II) との組成比が該ノルボルネン類 (I) 95~25モル%、ノルボルネンと同程度のメタセシス重合性を有する有歪環状オレフィン基を2個有する環状オレフィン化合物 (II) 5~75モル%となる割合で混合することを特徴とする形状記憶性架橋重合体成型物の製造方法。

本発明に用いられるノルボルネン類 (I) は、一般にシ

5

クペンタジエン類とエチレン、プロピレン、ブチレン等とのディールズ・アルダー付加反応によって得られるもので、ノルボルネンゴムの原料やその他の用途に用いられており、工業的に生産されているものを包含している。

さらに、本発明に用いられるノルボルネンと同程度のメタセシス重合性を有する有歪環状オレフィン基を2個有する環状オレフィン化合物(II)におけるノルボルネンと同程度のメタセシス重合性を有する有歪環状オレフィン基としては、それ自身が歪みを有する員数よりなる環であり、かつそれがもう一つ以上の環と複合しており、その複合によって更にその歪みが大きくなっているものをあげることが出来る。かつかかる歪みを有する員

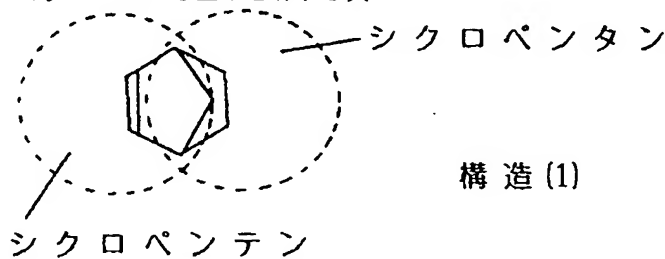


図 (i)

構造 (1)

またシクロペンテンが3,4の位置でもう1つの環と複合している場合、下図(ii)の如き構造(2)もノルボル

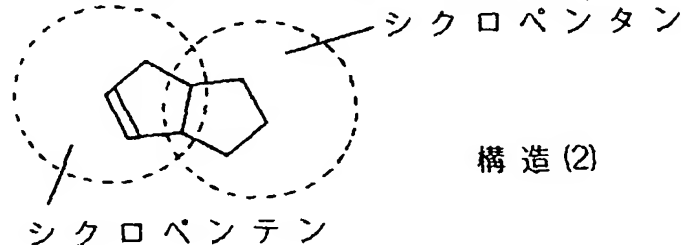
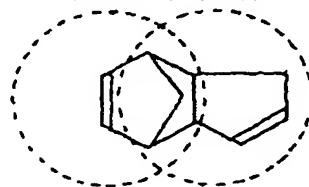


図 (ii)

構造 (2)

従って、本発明に用いられる環状オレフィン化合物(II)は上記図(i)及び図(ii)で表わされる構造(1)及び(2)のいずれか或は両方を2個有する化合物が好ましい事になる。

また、かかる環状オレフィン化合物(II)においては、側鎖は炭素数1~2個の短鎖は差支えないが特に柔軟鎖は形状記憶性を損じることがありうるので、ない方



構造 (1)

構造 (2)

さらに、トリシクロペンタジエン等のジシクロペンタジエンよりも高位のオリゴシクロペンタジエンも環状オレフィン化合物(II)としてあげることが出来るが、これらのオリゴシクロペンタジエン類は一般にシクロペン

6

数よりなる環としてはその典型例として4員環、5員環、特に5員環をあげることが出来る。即ち、シクロペンテン基がもう1つの環と複合し、しかもその環はその複合によってさらに歪みが大きくなる環、例えば4員環、5員環と複合している環が好ましいことになり、かかる有歪環状オレフィン基を2個有する環状オレフィン化合物(II)を用いることになる。

理解の便のために、これを図で示すと次の如くなる。

シクロペンテン環が3,5の位置でもう1つの環と複合している場合が下図(i)の如くノルボルネン環・構造(1)

ネン環に近いメタセシス重合性を有する環としてあげる事が出来る。

が好ましい。

かかる環状オレフィン化合物(II)としては、その性能及び原料入手性からみてジシクロペンタジエンが好ましい。

ジシクロペンタジエンは下図(iii)にしめす如く、前記構造(1)及び(2)で表わされる構造を各々1個、最も効率のよいかたちで有していることが判る。

図 (iii)

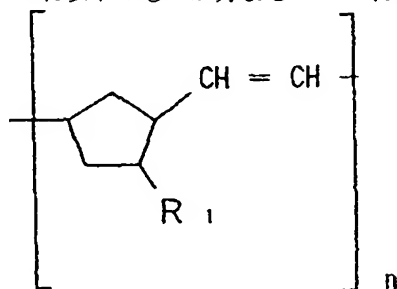
タジエンやジシクロペンタジエンの熱重合によって、熱平衡混合物として、生成せしめられるので、ジシクロペンタジエンとそれより高位のオリゴシクロペンタジエン類の平衡混合物のままでも用いることが出来る。

7

さらに環状オレフィン化合物 (II) の例としては、1, 4-, 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 8, 8a-ヘキサヒドロナフタレン、1, 4-, 5, 8-, 9, 10-トリメタノ-1, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9, 9a, 10, 10a-デカヒドロアンスラセン等をあげることが出来る。これらはジシクロペンタジエンの一部を置換して用いる事が好ましい。

即ち、前記の如く特にジシクロペンタジエンが好ましい。

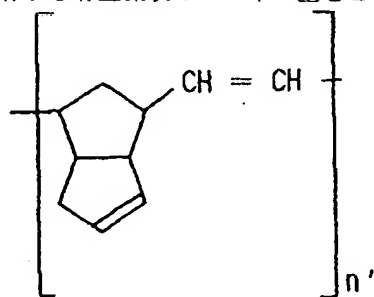
本発明は、該ノルボルネン類 (I) と環状オレフィン化合物 (II) をモル比で95:5~25:75で用いて、メタセシス重合せしめることによって形状記憶性架橋重合体を得る事が出来るが伸度が大きく、かつ一般に100℃以下の熱湯として用いられる熱源によって形状記憶を発現しうる高性能の形状記憶樹脂成型体としては、該ノルボルネン類 (I) を40モル%以上用いたものが好ましく、また形状記憶発現温度があまり常温に近くない方が、実用上好ましい事を考慮すると85モル%以下のものが好まし



構造 A

但し、 R_1 は-H, -CH₃, -C₂H₅の少なくとも1種を表わす。

また本発明の重合体中のノルボルネンと同程度のメタセシス重合性を有する有歪環状オレフィン基を2個有す



構造 B

他のノルボルネンと同程度のメタセシス重合性を有する有歪環状オレフィン基を2個有する環状オレフィン化合物 (II) から誘導されたくりかえし単位も同様の構造を有する。

本発明の重合体はその構造中にたとえば上記構造A, Bのごとくりニアな構造及び構造Cのごとく架橋構造を有している。

本発明の重合体成型物を得る場合に用いられるメタセシス重合触媒系における触媒成分としてはタングステ

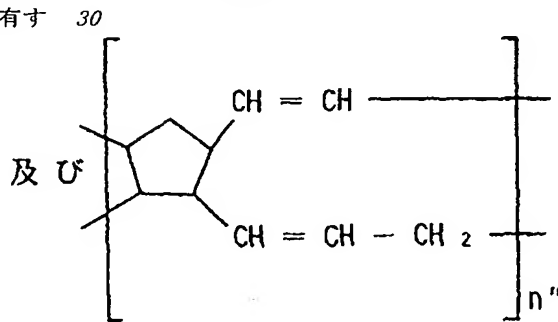
8

い。従って、モル比で85:15~40:60の範囲が好ましい。前述の如く、かかるモル比によって形状記憶発現温度をかえることが出来る。即ち該ノルボルネン類 (I) の使用割合が大きくなる程、発現温度が低くなる。

また、(II) として、ジシクロペンタジエンを用いる場合はその方が (I) よりも一般に安価であるため、使用目的と経済性によって、適当な使用割合を選択する事が出来る。

本発明においては (I) と (II) 以外にも、その形状記憶性を損わない範囲でノルボルネンと同程度のメタセシス重合性を有するが (I) と (II) に包含されないメタセシス重合性環状オレフィン化合物、例えば1, 4-, 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、ノルボルナジエン等が混入していても差支えない。

本発明の重合体中のノルボルネン類 (I) から誘導されたくりかえし単位は下記式の構造を有する。



構造 C

ン、レニウム、タンタル、モリブデン等のハライドなどの塩類が用いられるが、特にタングステン化合物が好ましい。かかるタングステン化合物としては、タングステンハライド、タングステンオキシハライドなどが好ましくより具体的には、タングステンヘキサクロライド、タングステンオキシクロライドなどが好ましい。かかるタングステン塩化合物は、直接前記モノマーに添加すると、直ちにカチオン重合を開始することが判っており好ましくない。従ってかかるタングステン塩化合物は不活

性溶媒例えばベンゼン、トルエン、クロロベンゼンなどに予め懸濁し、少量のアルコール系化合物またはフェノール系化合物を添加することによって可溶化させて使用するのが好ましい。

さらに、上述した如き、好ましくない重合を予防するためにタングステン化合物1モルに対し、約1～5モルのルイス塩基又はキレート化剤を添加することが好ましい。かかる添加剤としてはアセチルアセトン、アセト酢酸アルキルエステル類、テトラヒドロフラン、ベンゾニトリルなどをあげることができる。

かくして、触媒成分を含むモノマー溶液（溶液A）は、実用上充分な安定性を有することになる。

一方メタセシス重合触媒系における活性化剤成分は、周期律表第I～第III族の金属のアルキル化合物を中心とする有機金属化合物、特にテトラアルキルスズ、アルキルアルミニウム化合物、アルキルアルミニウムハライド化合物が好ましく、具体的には、塩化ジエチルアルミニウム、ジ塩化エチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジオクチルアルミニウムアイオダイド、テトラブチル錫、トリブチル錫などをあげることができる。これら活性化剤成分としての有機金属化合物を、混合単量体に溶解することにより、活性化剤を含むモノマー溶液（溶液B）が形成される。

本発明においては、基本的に前記溶液A及び溶液Bを混合することによって、重合体成型物を得ることができるが、上記組成のままでは、重合反応が非常に速く開始されるので、成型用鑄型に充分流れ込まない間に硬化が起ることがあり、度々問題となる場合が多く、前述の如くそのために活性調節剤を用いることが好ましい。

かかる調節剤としては、ルイス塩基類が一般に用いられ、就中エーテル類、エステル類、ニトリル類などが用いられる。具体例としては安息香酸エチル、ブチルエーテル、ジグライムなどをあげることが出来る、かかる調節剤は一般的に、有機金属化合物の活性化剤の成分の溶液の側に添加して用いられる。

メタセシス重合触媒系の使用量は例えば触媒成分としてタングステン化合物を用いる場合は、上記原料単量体に対するタングステン化合物の比率が、モル基準で、約1000対1～15000対1、好ましくは2000対1の付近であり、また活性化剤成分はアルキルアルミニウム類を用いる場合には、上記原料単量体に対するアルミニウム化合物の比率は、モノ基準で約100対1～約2000対1、好ましくは約200対1～約500対1の付近が用いられる。更に上述の如き、マスク剤や調節剤については、実験によって上記触媒系の使用量に応じて、適宜、調節して用いることが出来る。

本発明における重合体成型物の製造において、残留モノマーの減少のため、活性ハロゲン化合物、例えばトリクロルメチルトルエン、トリクロル酢酸エチル、イソフタル酸クロライド、或いは酸無水物例えば安息香酸無水

物などを少量添加して用いることが出来る。本発明の重合体成型物は、その形状記憶性の良好な発現のためには残留モノマーは出来るだけ少ない方が好ましく、一般に5%以下であることが好ましく、特に3%以下が好ましい。従ってかかる残留モノマー減少剤の使用は好ましいといえる。

本発明に用いる架橋重合体成型物には、実用に当って、その形状記憶性を大きく損わない範囲で他の特性を改良または維持するために、さらに各種添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、充填剤、顔料、酸化防止剤、光安定剤、難燃化剤、高分子改良剤などがある。このような添加剤においても本発明の架橋重合体が成形された後は添加することが不可能であるから、添加する場合には予め前記した原料溶液に添加しておく必要がある。

その最も容易な方法としては、前記溶液Aおよび溶液Bのいずれか又は両方に前もって添加しておく方法をあげることが出来るが、その場合、その液中の反応性の強い触媒成分や、活性化剤成分や酸無水物類と実用上さしつかえある程度には反応せず、かつ重合を阻害しないものでなくてはならない。どうしても、その反応がさけないが共存しても、重合は実質的に阻害しないものの場合は、単量体と混合して、第三液を調整し、重合直前に、混合使用することも出来る。また、固体の充填剤の場合であって、両成分が混合されて、重合反応を開始する直前あるいは重合をしながら、その空隙を充分にうずめ得る形状のものについては、成型用鑄型内中に、充填しておくことも、可能である。

添加剤としての補強材又は充填剤は、曲げモジュラスを向上するのに効果がある。かかるものとしてはガラス繊維、雲母、カーボンブラック、ウオラストナイトなどをあげることが出来る。これらを、いわゆるシラングラマーなどによって表面処理したものも好適に使用できる。但し、かかる充填剤の使用は本発明の形状記憶性を損わない範囲にとどめるべきであるが、かかる形状記憶性樹脂の特性を形状記憶を発揮しないでもよい用途に用いる場合はその限りでない。

また、本発明に用いられる架橋重合体成型物は、酸化防止剤を添加しておくことが好ましく、そのためフェノール系又はアミン系の酸化防止剤を予め溶液に加えておくことが望ましい。これら酸化防止剤の具体例としては、2,6-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、*N,N'*-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン、テトラキス〔メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシシナメート)〕メタンなどがあげられる。

本発明による架橋重合体成型物を得る反応性の液A及びBは、その鑄型への注入にあたって、層流として注入される事が泡をかみこんだりすることを防ぐ上で好ましく、そのためには注入速度に応じた粘度が必要とされ、触媒成分、モノマー成分、上記の如き必要に応じた添加

剤以外に増粘剤を加える必要がある場合が多い。

かかる増粘剤としては、上記モノマーに可溶なポリマーであってメタセシス重合を阻害せず、かつ成型物に残留して成型物の特性を阻害しないものであり、さらに望ましくは好ましい性質を加えうるものである。かかる目的に用いられるポリマーとしては、炭化水素系の未架橋のエラストマーが好ましくスチレン-ブタジエン-スチレントリブロックゴム、スチレン-イソプレン-スチレントリブロックゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブチルゴム、エチレンプロピレン-ジエンターポリマー等をあげる事が出来る。

本発明の重合体成型物は、前記した如く、重合と成型とを同時に行うことによって製造される。

かかる成型法としては前述の如く、触媒と原料単量体とを或はより好ましくは液Aと液Bをスタティックミキサー等で混合したプレミックスを型の中に流入せしめるレジンインジェクション方式、触媒系を二つに分けた液Aと液Bをヘッド部で衝突混合せしめてそのまま型に流し込むRIM方式が採用することが出来る。特にRIM方式が一般に用いられる。

いずれの場合も鋳型（モールド）への注入圧力は比較的低圧であることができ、従って安価な鋳型を使用することが可能である。また、型内の重合反応が開始されると反応熱によって型内の温度は急速に上昇し、短時間に重合反応が終了する。ポリウレタン-RIMの場合と異なり、モールドから離脱は容易であり、特別の離形剤を必要としない場合が多い。

本発明の重合体は基本的に炭化水素よりなるが、反応性に富む不飽和結合を多く含有するため成型物の表面は、空気中の酸素によって酸化され、極性のポリウレタンやエポキシ樹脂系の塗料、接着剤と良好な密着性を有する。なお塗料については本発明の重合体の成型物を形状記憶用途に使用する場合には、その能力を阻害しないものをを用いるように留意する必要がある。

d. 発明の効果

本発明の架橋重合体成型物は、前述の如く、非常に成型が容易で大型の1体成型物も容易に得ることが出来る。かつ前述の如く、40℃から100℃を超すまで、広範な温度範囲で形状記憶発現が出来るようにすることが出来、形状記憶樹脂成型物として広範な用途に用いることが出来る。例えば、自動車のバンパー、フェンダー、オートバイのカウリング、ゴーカート用のボディー等乗物類や機械類の外装部材で他のものと接触時に耐衝撃性を要するものに用いれば衝撃を吸収し、その吸収によって例えば変形をおこしても熱風や熱湯によって容易にもとの形状に復してそのまま使用することが出来る。

さらに、かかる形状記憶樹脂がある発現温度付近で急激に弾性率が変わることを利用して、温度センサー機能を付与した用途、例えばエンジンのオートチョーク部材、熱交換機部材や放熱機能を調節出来るパン等の流体

の貯留容器、ピッチ角自動調節のファン、路面温度により出入するスパイクタイヤ材等をあげることが出来る。

また、細い穴の部分から形をかえて入れ込み、加熱して旧の形状に復せしめることによって、通常では入れられない場所にうまくおさめうる性質を利用した用途、例えば容器やパイプの内張りや補修材料、ボトルシップ等のびん詰めの玩具や装飾品、バルーン、カテーテル等のメディカル用部材をあげることが出来る。

一方、逆に一旦、のばしておいたものを記憶発現温度以上にしてちぢめることによって、通常ではおさまらないものを上手におさめる。収縮チューブ的機能を利用する用途（収縮チューブはその収縮度合をこまかく、コントロールするのは難しいが、形状記憶成型物の場合は、予め成型しておいた形にまでしかちぢまないの、その事を利用した場合は有利となる。）。例えば、ギブスやコルセット、歯科等を含めての矯正部材等のメディカル用途、包装用のラップ材やひも等の包装剤、ブラジャーやカツラ、靴、指輪、めがね等の衣料アクセサリ用途をあげることが出来る。

さらに、もとの形を変形させておいて、それを加熱によって形がもとにもどる機能を利用する用途、例えば、へびのおもちゃ、魔法使いの棒のおもちゃ、ひらいたり、しぼんだりする花のおもちゃ、その他起きあがったり、変形するおもちゃ類等、玩具類、贈答品、趣味品等に広く用いることが出来る。

以上の如く本発明による形状記憶架橋樹脂成型物は交通機器類、機械用途、工業用途、メディカル用途、衣料、日常品用途、玩具、趣味用途等広範な用途に用いることが出来る。

30 e. 実施例

以下に実施例をあげて本発明を詳述する。実施例は説明のためであってそれに限定されるものではない。

実施例1～11

〔触媒成分溶液の調製〕

六塩化タングステン20重合部を乾燥トルエン70容量部に窒素気流中下で添加し、次いでノニルフェノール21重量部及びトルエン16容量部よりなる溶液を添加して0.5Mのタングステン含有触媒溶液を調製し、この溶液に対し、窒素ガスを一晚パージして、六塩化タングステンとノニルフェノールとの反応によって生成された塩化水素ガスを除去して、さらにかかる溶液10容量部に対し1容量部のアセチルアセトンを加え重合用触媒溶液とした。

精製ノルボルネン類及び精製ジシクロペンタジエンとからの表1にしめした組成よりなるモノマー混合物100重量部に対し、エチレン含量70モル%のエチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合ゴム3重量部、酸化安定剤としてエタノックス702 2重量部を加えた。溶液に上記重合用触媒溶液をタングステン含量が0.001M及びジクロルジフェニルメタン0.0075Mになるように加えて触媒成分溶液（液A）を調製した。

[活性化剤成分溶液の調製]

トリオクチルアルミニウム85, ジオクチルアルミニウムアイオダイド15, ジグライム100のモル割合で混合調製した重合用活性化剤混合溶液とした。

精製ノルボルネン類及び精製ジシクロペンタジエンの混合物100重量部に対し、上記と同じエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合ゴム3重量部よりなる混合物に、アルミニウム含量が0.003Mとなる割合で混合し、活性化剤成分溶液(液B)を調製した。

精製ノルボルネン類及び精製ジシクロペンタジエンの混合物の割合は表-1に示した。

上記の如く、調製した液A及び液Bを用いて小型反応射出成型機によって厚さ約3mmのメタセシス重合架橋ポリマーよりなる板状成型物を作成した。射出時の液温30℃、金型温度70℃にておこなった。

かかる成型板をストリップ状に切り出し、各々充分やわらかくなるまで加熱して、ねじってスパイラル状にし、そのまま冷却すると常温ではそのスパイラル状の形状が維持され、丈夫なスパイラル成型物となる。この形

態のものを熱水につけて熱水の温度を徐々にあげながらそれがもとの形にもどる温度を測定し、それを形状記憶発現温度として、表1に併記した。このストリップ状物をさらに上記発現温度以上に加熱、ねじってスパイラルとし、それを冷却固定しさらに上記発現温度以上に加熱すると、直ちにもとのストリップ状の形状物へもどる。かかる形状変化を10回以上くりかえしても何等変化なく、同じ形状変化を繰返す事が出来た。また、実施例1の成型板を所定のダンベルに打抜き伸度が500%にいたるまでS-S曲線をかかせながら強伸度テスト機で伸長した。このようにしたダンベルを上記発現温度以上に加熱すると、もとのダンベルにもどった。これをもう一度テスト機で500%伸長した所、最初とほぼ同一のS-S曲線をしめし、良好な形状記憶性をしめした。

これらの成型板の機械的性質、熱的性質を測定し同表に併記した。実施例1, 6, 9の成型板は少し柔軟であるが、実施例2~5, 7, 8, 10, 11は常温ではプラスチックとして、非常に魅力的な性能を有していることが判る。

表

1

実施例番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
モノマー組成(wt%)	ノルボルネン類	ノルボルネン 90	同左 75	同左 60	同左 40	同左 20	メチルノルボルネン 90	同左 60	同左 40	エチルノルボルネン 90	同左 60	同左 40
	ジシクロペンタジエン	10	25	40	60	80	10	40	60	10	40	60
形状記憶発現温度(°C)		41-42	54-58	65-68	75-82	83-99	34-39	56-63	82-85	32-36	62-68	76-80
膨潤(常温・トルエン中) 膨潤重量/もとの重量		9.23	5.01	3.79	2.98	1.85	4.27	3.12	2.34	7.36	4.38	3.32
残留モノマー(%) (トルエン抽出)	ノルボルネン類	1.65	0.30	0.13	0.08	0.04	2.47	0.64	0.32	3.15	0.49	0.19
	ジシクロペンタジエン	1.68	2.80	2.58	2.55	1.63	1.00	1.40	1.64	1.09	1.54	1.36
熱変形温度(高荷重)(°C)		(測定困難)	44	48	57	75	(測定困難)	45	63	(測定困難)	49	56
引張強度(kg/cd)	(測定困難)	(測定困難)	191	264	283	224	101	140	302	132	288	286
	引張伸び(%)	いずれも柔軟のため	2502	2492	1662	364	953	155	245	752	291	110
曲げ強度(kg/cd)		(測定困難)	279	355	401	492	163	297	426	61	368	445
曲げモジュラス(kg/cd)		10853	12747	12905	12905	16248	8543	9011	11832	1757	10603	11949
ノッチ付衝撃強度(於:25度) (kg・cm/cm)		切断せず	54	64	65	59	66	62	72	切断せず	79	76